



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 108241

(13) U

(51) МПК

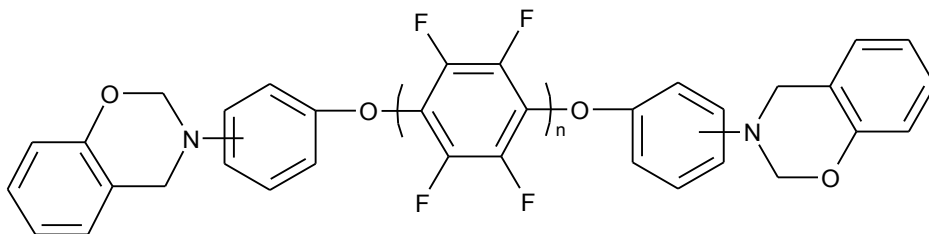
C07C 25/13 (2006.01)

C07C 39/12 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**(21)** Номер заявки: **u 2016 00184****(22)** Дата подання заявки: **11.01.2016****(24)** Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **11.07.2016****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **11.07.2016, Бюл.№ 13****(72)** Винахідник(и):**Кобзар Ярослав Леонідович (UA),
Ткаченко Ігор Михайлович (UA),
Шекера Олег Васильович (UA),
Шевченко Валерій Васильович (UA)****(73)** Власник(и):**ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ
СПОЛУК НАН УКРАЇНИ,
Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160 (UA)****(54) ІЗОМЕРНІ БЕНЗОКСАЗИНИ З ПЕРФТОРОВАНИМИ МОНО- ТА БІФЕНІЛЕНОВИМИ ЦЕНТРАЛЬНИМИ ФРАГМЕНТАМИ ЯК МОНОМЕРИ ДЛЯ ПОЛІБЕНЗОКСАЗИНІВ****(57) Реферат:**

Ізомерні бензоксазини з перфторованими моно- та біфеніленовими центральними фрагментами загальної формули:



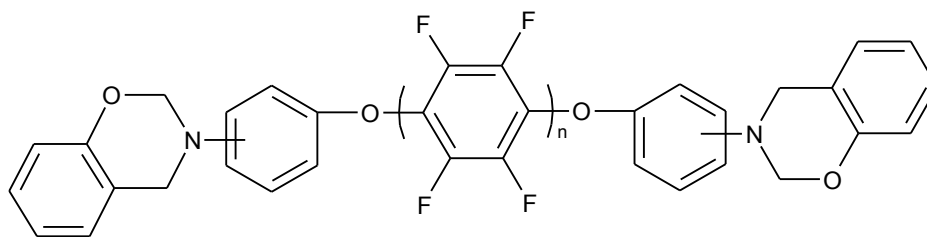
ФБ-1 (пара-, n=1), ФБ-2 (мета-, n=1),
ФБ-3 (пара-, n=2), ФБ-4 (мета-, n=2).

як мономери для полібензоксазинів.

UA 108241 U

Корисна модель належить до сполук, які містять вуглець та азот, з воднем, галогенами та киснем або без них, зв'язаних з атомом вуглецю шестичленного ароматичного ядра, а саме фторовані бензоксазини (ФБ) з центральними 4,4'-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл діоксифенільними фрагментами, загальної формули:

5



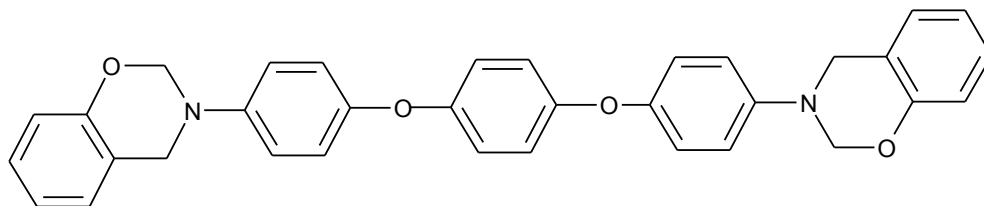
ФБ-1 (пара-, $n=1$), ФБ-2 (мета-, $n=1$),
ФБ-3 (пара-, $n=2$), ФБ-4 (мета-, $n=2$).

Отримані сполуки можуть бути використані в синтезі фторованих в ядро полібензоксазинів. Останні характеризуються високими термостійкістю, вогнестійкістю, механічною міцністю, низькими значеннями константи діелектричної проникності, коефіцієнта теплового розширення, поверхневою енергією [1], придатних для виготовлення полімерних матеріалів для застосування в електроніці та аерокосмічній промисловості [2]. Присутність у складі ФБ фрагментів тетрафторбензолу (ФБ-1, ФБ-2) та октафторбіфенілу (ФБ-3, ФБ-4) відкриває можливість покращити фізико-хімічні, зокрема оптичні, властивості полімерів та виробів на їхній основі, так як відомо, що заміна атомів водню на атоми фтору приводить до зниження коефіцієнта заломлення та оптичних втрат полімерів [3-5].

10

15

Найбільш близькою за хімічною будовою до сполук, які заявляються, є мономер формули [6]:

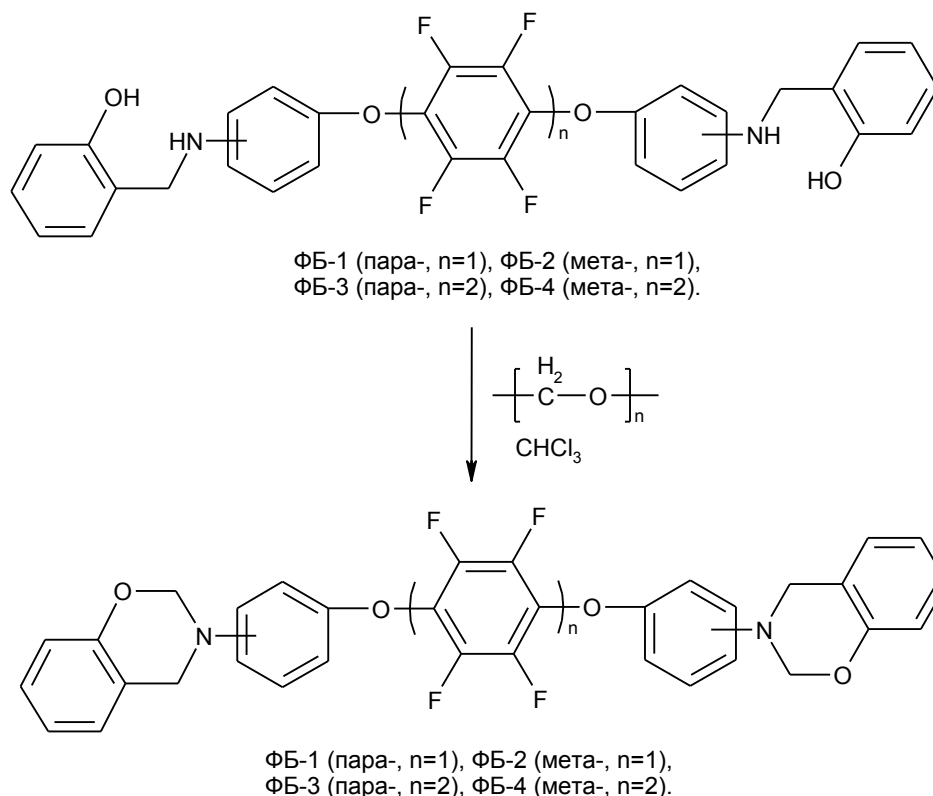


20

Задачею запропонованої корисної моделі є синтез фторованих бензоксазинів з 4,4'-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл діоксифенільними центральними фрагментами, які відповідають загальній формулі, як мономерів для отримання полібензоксазинів.

25

Поставлена задача вирішується синтезом ізомерних ФБ з 4,4'-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл діоксифенільними центральними фрагментами, що отримані взаємодією фторованих дифенолів (ДФ) з параформальдегідом згідно з схемою:



Вказані фторовмісні бензоксазини з 4,4'-тетрафторбензол або 4,4'-октафторбіфеніл діоксифенільними центральними фрагментами, їх властивості та спосіб отримання в літературі не описані.

Суть запропонованої корисної моделі пояснюється прикладами.

Приклад 1

Синтез 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)біс(окси-4,1-фенілен)]біс-3,4-дигідро-277-1,3-бензоксазин (ФБ-1).

Суміш 1 г (1,734 ммоль) 2,2'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)біс(окси-4,1-феніленімінометилден)]дифенолу (ДФ-1) та 0,115 г (3,82 ммоль) параформальдегіду перемішували в 50 мл хлороформу протягом 6 год. за кімнатної температури протягом 24 год. при кип'ятінні. Після чого для видалення надлишкового параформальдегіду реакційну масу відфільтровували, а фільтрат упарювали. Отриманий порошкоподібний продукт сушили у вакуумі при 40 °С протягом 8 год.

Хімічна будова синтезованого ФБ-1, який містить у своєму складі фрагмент тетрафторбензолу, доведена методами ^1H , ^{19}F ЯМР та ІЧ-спектроскопії та даними елементного аналізу.

Брутто формула: $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$.

Вихід (%) - 95.

Обчислено (%): C-68,00; F-12,65; N-4,66.

Знайдено (%): C -67,75; F-12,48, N-4,59.

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц, δ , м.ч.): 7.06-7.10 (м, 12H, Ph), 6.85 (м, 2H, Ph), 6.74 (д, 2H, J=6.02 Гц, Ph), 5.39 (с, 4H, $-\text{CH}_2-$), 4.61 (с, 4H, $-\text{CH}_2-$).

^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , 188.14 МГц, δ , м.ч.): -154.96 (с, 4F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1365 (C-N), 1201 (Ar-O-C, асиметричні коливання), 1043 (Ar-O-C, симетричні коливання), 1010-991 (C-F), 937 (N-C-O).

Приклад 2

Синтез 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)біс(окси-3,1-фенілен)]біс-3,4-дигідро-2Н-1,3-бензоксазин (ФБ-2)

Даний мономер отримували аналогічно сполуці ФБ-1 виходячи з ДФ-2.

Хімічна будова синтезованого ФБ-2, який містить у своєму складі фрагмент тетрафторбензолу, доведена методами ^1H , ^{19}F ЯМР та ІЧ-спектроскопії та даними елементного аналізу.

Брутто формула: $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_4$.

Вихід (%) - 93.

Обчислено (%): C-68,00; F-12,65; N-4,66.

Знайдено (%): C - 67,60; F-12,50, N-4,51.

¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 300 МГц, δ, м.ч.): 7.22 (т, 2H, J=7.78 Гц, Ph), 7.12-7.06 (м, 4H, Ph), 6.94-6.91 (м, 4H, Ph), 6.85 (т, 2H, J=7.47 Гц, Ph), 6.74 (д, 2H, J=7.78 Гц, Ph), 6.62 (д, 2H, J=8.10 Гц, Ph), 5.46 (с, 4H, -CH₂-), 4.67 (с, 4H, -CH₂-).

¹⁹F ЯМР (ДМСО-d₆, 188.14 МГц, 5, м.ч.): -154.66 (с, 4F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1375 см⁻¹ (C-N), 1234 см⁻¹ (Ar-O-C асиметричні коливання), 1033 см⁻¹ (Ar-O-C симетричні коливання), 1022-987 (C-F), 954 см⁻¹ (N-C-O).

Приклад 3

Синтез 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)біс(окси-4,1-фенілен)]біс-3,4-дигідро-2Н-1,3-бензоксазин (ФБ-3)

Даний мономер отримували аналогічно сполуці ФБ-1 виходячи з ДФ-3.

Хімічна будова синтезованого ФБ-3, який містить у своєму складі фрагмент октафторбіфенілу, доведена методами ¹H, ¹⁹F ЯМР та ІЧ-спектроскопії та даними елементного аналізу.

Брутто формула: C₄₀H₂₄F₈N₂O₄.

Вихід (%) - 92.

Обчислено (%): C-64,18; F-20,30; N-3,74.

Знайдено (%): C-63,75; F-19,88, N-3,59.

¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 300 МГц, δ, м.ч.): 7.13 (м, 12H, Ph), 6.86 (т, 2H, J, =8.40 Гц, J₂=6.54 Гц, Ph), 6.74 (д, 2H, J=6.54 Гц, Ph), 5.41 (с, 4H, -CH₂-), 4.63 (с, 4H, -CH₂-).

¹⁹F ЯМР (ДМСО-d₆, 300 МГц, 5, м.ч.): -130.64 (с, 4F, Ph), -146.18 (с, 4F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1365 см⁻¹ (C-N), 1226 см⁻¹ (Ar-O-C асиметричні коливання), 1070 см⁻¹ (Ar-O-C симетричні коливання), 1001-975 (C-F), 937 см⁻¹ (N-C-O).

Приклад 4

Синтез 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'-диіл)біс(окси-3,1-фенілен)]біс-3,4-дигідро-2Н-1,3-бензоксазин (ФБ-4)

Даний мономер отримували аналогічно сполуці ФБ-1, виходячи з ДФ-4.

Хімічна будова синтезованого ФБ-4, який містить у своєму складі фрагмент октафторбіфенілу, доведена методами ¹H, ¹⁹F ЯМР та ІЧ-спектроскопії та даними елементного аналізу.

Брутто формула: C₄₀H₂₄F₈N₂O₄.

Вихід (%) - 91.

Обчислено (%): C-64,18; F-20,30; N-3,74.

Знайдено (%): C-63,85; F-20,18, N-3,67.

¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 300 МГц, δ, м.ч.): 7.24 (т, 2H, J=7.78 Гц, Ph), 7.12-7.06 (м, 4H, Ph), 6.96-6.95 (м, 4H, Ph), 6.68 (т, 2H, J=6.84 Гц, Ph), 6.74 (д, 2H, J=7.78 Гц, Ph), 6.63 (д, 2H, J=7.47 Гц, Ph), 5.46 (с, 4H, -CH₂-), 4.67 (с, 4H, -CH₂-).

¹⁹F ЯМР (ДМСО-d₆, 188.14 МГц, 5, м.ч.): -130.79 (с, 4F, Ph), -146.26 (с, 4F, Ph).

ІЧ-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 1375 см⁻¹ (C-N), 1226 см⁻¹ (Ar-O-C асиметричні коливання), 1078 см⁻¹ (Ar-O-C симетричні коливання), 1001-977 (C-F), 950 см⁻¹ (N-C-O).

Фторовмісний полібензоксазин отриманий на основі 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)біс(окси-4,1-фенілен)] біс-3,4- дигідро-2Н-1,3-бензоксазину (ФБ-1). На першій стадії готували 20 %-вий розчин мономеру ФБ-1 в диметилсульфоксиді. Отриманий розчин виливали на тефлонову підкладку і витримували при температурі 120 °С протягом 4 год. Після чого отриманий зразок витримували по одній годині при температурах 140 °С, 160 °С та 180 °С і дві години при 200 °С відповідно.

ІЧ-спектр (KBr), ν, см⁻¹: 3400-3200 (OH), 2960-2853 (CH₂), 1508-1480 (Ph), 1203 (Ph-O-Ph), 1008-998 (C-F).

Джерела інформації:

1. Mohamed M.G., Su-W-C, Lin Y-C, Wang C-F., Chen J-K, Jeong K-U, et al. Azopyridine-functionalized benzoxazine with Zn (ClO₄)₂ form high-performance polybenzoxazine stabilized through metal-ligand coordination // RSC Advances. 2014;4(92):50373-50385.

2. Huang X, Zhang Q, Meng Z, Gu J, Jia X, Xi K. Greatly enhanced thermo-oxidative stability of polybenzoxazine thermoset by incorporation of m-carborane // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2015; 53(8): 973-980.

3. Raza A, Si Y, Wang X, Ren T, Ding B, Yu J, et al. Novel fluorinated polybenzoxazine-silica films: chemical synthesis and superhydrophobicity // RSC Advances. 2012;2(33):12804-12811.

4. Aljoumaa K., Qi Y., Ding J. // Macromolecules. 2009.V. 42. № 23. P. 9275.

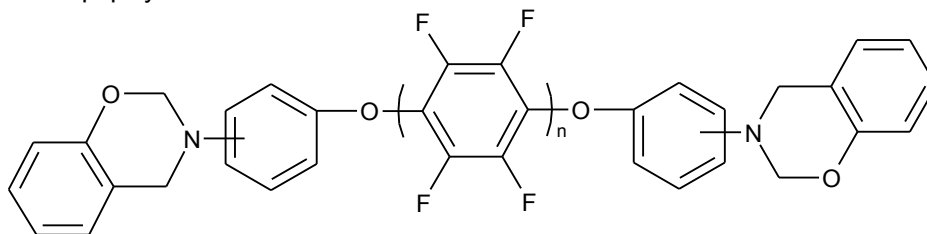
5. D'alelio G.F., Crivello J.V., Schoenig R.K., Huemmer T.F. // Journal of Macromolecular Science Part A-Chemistry. 1967. V. 1. № 7. 1251,

6. Lin CH, Chang SL, Hsieh CW, Lee HH. Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets // Polymer. 2008;49(5):1220-1229.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Ізомерні бензоксазини з перфторованими моно- та біфеніленовими центральними фрагментами загальної формули:



ФБ-1 (пара-, n=1), ФБ-2 (мета-, n=1),
ФБ-3 (пара-, n=2), ФБ-4 (мета-, n=2).

10

як мономери для полібензоксазинів.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601